

CARACTERIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Na}_2(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ A 550 °C

S. López-Andrés⁽¹⁾, C. Marcos⁽²⁾, S. Cocaño⁽²⁾, O. García-Martínez⁽³⁾
y M. Prieto⁽²⁾

(1) Departamento de Cristalografía, Universidad Complutense. 28040-Madrid.

(2) Departamento de Geología (IUQOM), Universidad de Oviedo. 33005-Oviedo.

(3) Instituto de Ciencia de Materiales, C.S.I.C., Serrano, 115. 28006-Madrid.

ABSTRACT

Although it is known that unlimited solid solution exists for the high temperature polymorphs Na_2SO_4 (I) and $\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3$, the phase relationships and the variation of crystallographic parameters for different compositions are not studied. Na_2SO_4 has four well established modifications, but only the high temperature modification Na_2SO_4 (I) (P6₃/mmc), stable above 237 °C, forms extended solid solution series with Na_2CO_3 . At the other extreme, Na_2CO_3 shows three polymorphs and a rather complicated transition behaviour, being the hexagonal phase $\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (P6₃/mmc) stable at $T > 489$ °C.

In this paper, the crystallographic parameters were determined at 550 °C for different solid solution compositions. The study was carried out by X ray diffraction in a high temperature powder camera. The diffraction patterns show a continuous evolution through the entire compositional range. Crystalline spacings and cell parameters decrease as the sulphate content decreases. This fact and the unusual unlimited $\text{SO}_4^{2-}\text{-CO}_3^{2-}$ substitution can be explained by the orientational disorder of tetrahedral and triangular groups. Theoretical powder diffraction diagrams, calculated assuming this orientational and substitutional disorder, show a good fit with the experimental results.

RESUMEN

Aunque se conoce la existencia de una solución sólida ilimitada entre los polimorfos de alta temperatura Na_2SO_4 (I) y $\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3$, las relaciones de fase y la

variación de los parámetros cristalográficos con la composición no han sido estudiados. El Na_2SO_4 presenta cuatro polimorfos bien establecidos, pero únicamente la modificación de alta temperatura $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{I})$ ($\text{P6}_3/\text{mmc}$), estable por encima de 237°C , forma soluciones sólidas extensas con el Na_2CO_3 . En el otro extremo, el Na_2CO_3 muestra tres polimorfos y una compleja conducta de transición, siendo la fase α - Na_2CO_3 ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) estable para $T > 489^\circ\text{C}$.

En este trabajo se ha determinado la evolución de los parámetros reticulares con la composición a 550°C . El estudio se ha realizado por difracción de rayos X en cámara de alta temperatura. Los diagramas de difracción muestran una evolución continua a través de todo el campo de composición. Los espaciados cristalinos y los parámetros de celda decrecen con el contenido de sulfato. Este hecho, así como la inusual sustitución $\text{SO}_4^{2-}-\text{CO}_3^{2-}$ puede explicarse por el desorden de orientación de los grupos tetraédricos y triangulares. Los diagramas teóricos de difracción, calculados asumiendo este desorden de orientación, muestran un buen ajuste con los resultados experimentales.

INTRODUCCIÓN

El carácter isoestructural de las fases de alta temperatura del sulfato y carbonato sódicos permite la existencia de una solución sólida extensa entre ambas fases. Aunque esta sorprendente sustitución es conocida desde hace algún tiempo [1], persisten numerosas incógnitas acerca del comportamiento efectivo del sistema Na_2CO_3 - Na_2SO_4 con la temperatura. Se desconocen las temperaturas de transición a partir de las que es estable la solución sólida para diferentes composiciones, y sólo recientemente se han comenzado a comprender las características de las transformaciones estructurales que experimentan los extremos puros.

El Na_2SO_4 presenta cuatro transiciones de fase entre los 200 y los 237°C . Algunas de las fases que se originan son sin embargo metaestables y de difícil interpretación. Globalmente, en este rango térmico se pasa de la fase rómbica V, estable a temperatura ambiente, a la fase I de alta temperatura, caracterizada por el desorden orientacional de los grupos sulfato. Es precisamente esta última fase, de simetría hexagonal $\text{P6}_3/\text{mmc}$, la que es susceptible de formar soluciones sólidas extensas con el carbonato sódico. En el otro extremo, el Na_2CO_3 presenta dos transiciones polimórficas a 361 y 489°C , respectivamente. Entre el campo de estabilidad de la fase monoclinica de temperatura ambiente (γ - Na_2CO_3) y el de la fase de alta temperatura

Caracterización de la Solución Sólida $\text{Na}_2(\text{CO}_3\text{-SO}_4)$ A 550°C

($\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3$), existe otra fase monoclinica ($\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3$) de significado bastante complejo [3-4]. La fase α , estable por encima de 489 °C, es de simetría hexagonal, coincidiendo su grupo espacial ($P6_3/mmc$) con la fase I del sulfato sódico.

Aunque a temperatura ambiente la solución sólida $\text{Na}_2(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ no es estable, existe una sal doble, conocida como "burkeita", de composición estequiométrica $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$. Su estructura ha sido resuelta recientemente [5], resultando ser rómbica con grupo espacial $Pmnm$. Las transiciones de fase que experimenta la burkeita, hasta transformarse en una solución sólida de estructura $P6_3/mmc$, son no obstante un problema sin resolver. Igualmente sucede con el proceso inverso, es decir, con la desmezcla de soluciones sólidas no estequiométricas al disminuir la temperatura. La enorme "pereza" del proceso de desmezcla, unida al comportamiento complejo de los extremos puros complica aún más su estudio.

El presente trabajo tiene como objetivo caracterizar la solución sólida entre las fases de alta temperatura $\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3$ y Na_2SO_4 (I). Para ello se ha estudiado la variación de los parámetros reticulares con la composición a temperatura constante. La temperatura fijada fue de 550 °C, es decir, por encima de las temperaturas de transición de los dos extremos puros. El estudio se ha realizado mediante difracción de polvo en cámara de alta temperatura. Finalmente, el desorden sustitucional entre dos grupos aniónicos de configuración tan diferente se ha podido interpretar en base al modelo de desorden orientacional del grupo sulfato propuesto por Naruse y colaboradores [6] para el Na_2SO_4 (I).

EXPERIMENTAL

Las muestras se prepararon a partir de una serie de mezclas con diferentes proporciones de sulfato y carbonato sódico anhidros. Las mezclas así obtenidas se sometieron durante 48 horas a una temperatura de 900 °C en crisoles de platino. Transcurrido este periodo se estudiaron mediante difracción de polvo en una cámara de difracción de rayos X de alta temperatura (ANTON PAAR HTK 10). La temperatura seleccionada fue de 550 °C y se mantuvo constante durante las tres horas previas a la realización de los diagramas. La velocidad de barrido fue de 1 °/min.

Los diagramas experimentales se corrigieron utilizando como patrón interno las reflexiones 111 y 200 del platino de las cápsulas que contenían las muestras. La

indexación de los diagramas y el refinamiento de los parámetros de celda se realizó mediante el programa TREOR. Finalmente, se ha modelizado el desorden orientacional de los grupos tetraédricos $[\text{SO}_4^-]$ y triangulares $[\text{CO}_3^-]$ hasta alcanzar un ajuste óptimo entre los diagramas de difracción experimentales y los calculados mediante los módulos de difracción del programa CERIUS² (Molecular Simulations).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

La figura 1 muestra el diagrama experimental de difracción de la fase (I) del Na_2SO_4 tomado a 550 °C. En dicho diagrama pueden observarse las reflexiones principales presentes en todos los diagramas de difracción de la serie Na_2SO_4 - Na_2CO_3 . La tabla 1 representa la evolución de los diagramas con la composición: las reflexiones 100, 101, 002, 102, 110, 200, 201 y 202 están siempre presentes, si bien las intensidades relativas varían.

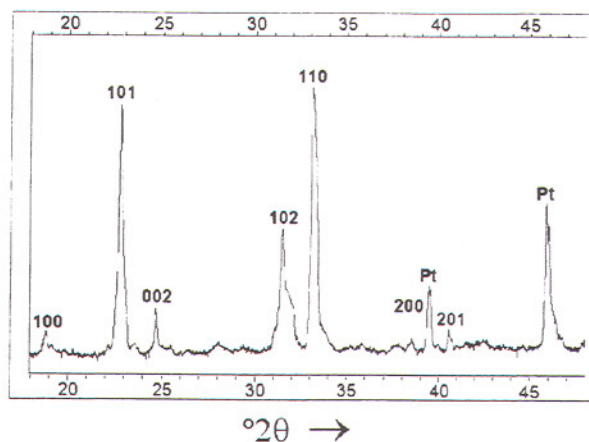


Fig. 1. Diffractograma de la fase I del Na_2SO_4 a 550 °C

La tabla 2 muestra los valores de los parámetros reticulares a_0 y c_0 refinados a partir de las reflexiones de la tabla 1. La variación de estos parámetros con la composición puede observarse en la figura 2. Los valores de a_0 y c_0 pueden ajustarse a polinomios de tercer grado, dando lugar a las expresiones:

$$a_0(x) = 5.41494 - 0.33332x - 0.00876x^2 + 0.14418x^3 \quad (1)$$

$$c_0(x) = 7.23684 - 0.19582x - 1.02438x^2 + 0.56883x^3 \quad (2)$$

Caracterización de la Solución Sólida $\text{Na}_2(\text{CO}_3\text{-SO}_4)$ A 550°C

que representan la variación composicional de los parámetros reticulares. En ambos casos el coeficiente de correlación es superior a 0.99. Ambas funciones se han representado también en la figura.

Tabla 1
Espaciados e intensidades integradas de las reflexiones principales

$X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$		1 0 0	1 0 1	0 0 2	1 0 2	1 1 0	2 0 1	2 0 2
0.00	d_{hkl}	4.72	3.92	3.62	2.863	2.704	2.226	1.969
0.25		4.61	3.87	3.58	2.823	2.607	2.207	1.939
0.40		4.56	3.82	3.51	2.793	2.637	2.187	1.913
0.50		4.54	3.80	3.47	2.760	2.627	2.172	1.905
0.60		4.53	3.78	3.45	2.739	2.618	2.156	1.895
0.75		4.51	3.75	3.37	2.711	2.613	2.148	1.881
1.00		4.50	3.72	3.29	2.664	2.611	2.136	1.862
0.00	I/I_0	23	89	26	74	100	9	23
0.25		24	88	50	99	100	17	49
0.40		9	94	64	100	87	42	51
0.50		11	90	63	100	83	38	53
0.60		8	84	44	100	80	49	58
0.75		6	73	50	100	78	46	62
1.00		<1	55	36	100	76	54	45

Tabla 2
Variación de los parámetros reticulares con la composición

$X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$	a_0 (Å)	c_0 (Å)	V_0 (Å ³)
0.00	5.4136	7.2348	183.6212
0.25	5.3392	7.1438	176.3632
0.40	5.2854	7.0229	169.9051
0.50	5.2640	6.9388	166.5157
0.60	5.2372	6.8899	163.6618
0.75	5.2276	6.7522	159.8049
1.00	5.2156	6.5848	155.1246

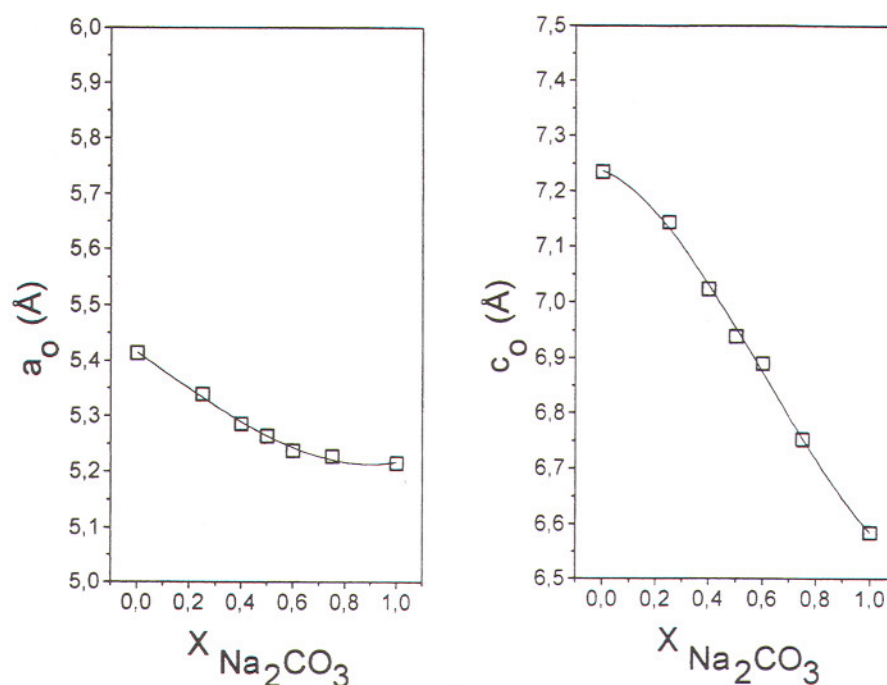


Fig. 2. Parámetros reticulares de la solución sólida $\text{Na}_2(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$

La observación de la figura 2 permite destacar el comportamiento enormemente diferente de a_0 y c_0 con la composición. El parámetro a_0 disminuye muy ligeramente a medida que aumenta el contenido en carbonato sódico. Por el contrario la evolución de c_0 es más acusada, mostrando un rango de variación de 0.677 Å, frente a los 0.203 Å del parámetro a_0 .

DISCUSIÓN

Características estructurales de la solución sólida $\text{Na}_2(\text{SO}_4, \text{CO}_3)$

La sustitución entre grupos tetraédricos $[\text{SO}_4^{=}]$ y grupos triangulares $[\text{CO}_3^{=}]$ es únicamente explicable cuando se considera su desorden de orientación en las estructuras de alta temperatura del carbonato y del sulfato sódicos. En este sentido, el refinamiento de la estructura del Na_2SO_4 (I) realizado por Naruse et al. [6] a 420 °C supone la consideración de un modelo de desorden de orientación de los grupos sulfato, que puede explicitarse mediante el desdoblamiento de las posiciones de los oxígenos en la estructura.

De acuerdo con este modelo, la celda unidad hexagonal contiene cuatro cationes Na^+ y dos grupos $\text{SO}_4^{=}$. Tanto los átomos de sodio como los de azufre ocupan posiciones fijas en la estructura (Na en posiciones de Wickoff $2a$ y $2d$; S en $2c$). Sin embargo, la disposición global del grupo tetraédrico no está unívocamente determinada, sino que oscila entre unas orientaciones básicas. Una de las caras del tetraedro descansa en un plano perpendicular al eje "c", pero el ápice puede estar apuntando hacia arriba o hacia abajo, tal como se muestra en la figuras 3a y 3b. Al mismo tiempo, el ápice del tetraedro puede "cabecear" según tres direcciones distribuidas simétricamente respecto a "c" (Fig. 3c).

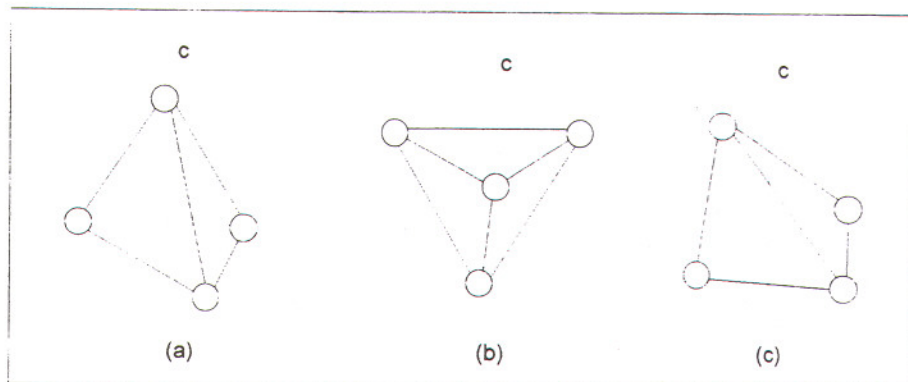


Fig. 3. Desorden de orientación del grupo $[\text{SO}_4^{=}]$ en la estructura del Na_2SO_4 (I)

El modelo implica hacer una distinción entre dos tipos de oxígenos que ocupan posiciones no equivalentes cristalográficamente. Los oxígenos apicales (O1) ocupan posiciones $12k$ y aparecen en los mapas de densidad electrónica como una nube con forma trirradiada, sugiriendo que el tetraedro puede estar cabeceando entre tres posiciones distintas y apuntando hacia arriba o hacia abajo (Fig. 4). En consecuencia, cada oxígeno apical tiene desorden de posición entre 6 lugares equivalentes cristalográficamente, a cada uno de los cuales les corresponde un factor de ocupación de $1/6$.

Los 3 oxígenos basales (O2) ocupan también posiciones $12k$ y aparecen en los mapas de densidad electrónica como una nube trirradiada doble (Fig. 4). En total pueden ocupar 12 posiciones equivalentes cristalográficamente (6 por grupo $\text{SO}_4^{=}$), lo que implica un factor de ocupación de $1/2$ para cada posición. Obviamente, la existencia de este desorden posicional permite la presencia de un plano de simetría perpendicular al eje c que pasa a través de los átomos de azufre.

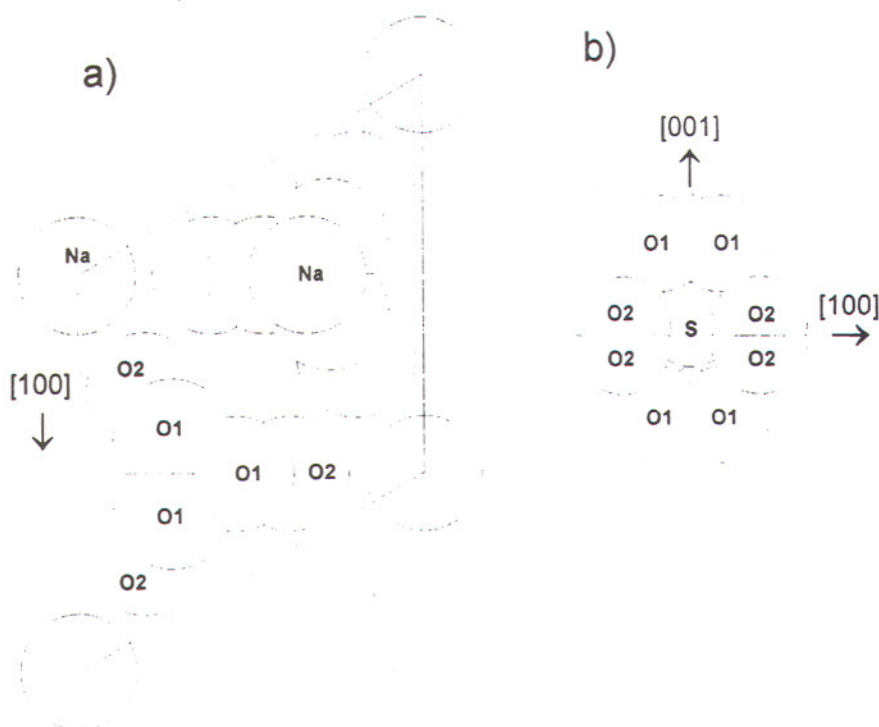


Fig. 4. Estructura del Na₂SO₄ (I). a) Proyección sobre (0001). b) Perspectiva del grupo SO₄⁼ con desdoblamiento de las posiciones de los oxígenos.

En el otro extremo, por encima de los 489 °C, el carbonato sódico tiene una estructura hexagonal con el mismo grupo espacial y unos parámetros reticulares similares a los del sulfato sódico (I). Tal como puede observarse en la figura 5, los cationes Na⁺ ocupan posiciones equivalentes en ambas estructuras. Los átomos de carbono ocupan también una posición fija idéntica a la del azufre en el sulfato, de manera que, globalmente, el grupo triangular CO₃⁼ ocupa la misma región que los tetraedros SO₄⁼. Desgraciadamente no existen en la literatura datos relativos al desorden orientacional de los grupos triangulares, aunque se conoce la presencia de este desorden en la fase β, de menor temperatura [4]. No obstante, en primera aproximación puede predecirse la existencia de un "cabeceo" del grupo, manteniéndose fijo el carbono, según tres pares de fuerzas situados a 120 °C. Ello supondría el desdoblamiento de las posiciones de estos 3 oxígenos según 6 posiciones cristalográficamente equivalentes, del tipo *1/2 k*, cada una con un factor de ocupación de 1/2. La disposición sería similar a la de los oxígenos basales del grupo SO₄⁼ y permitiría la presencia del plano de simetría perpendicular al eje c (Fig. 5).

La estructura de las soluciones sólidas de composición intermedia ha de consistir necesariamente en una combinación de los dos modelos descritos previamente.

El desorden de orientación de los grupos sulfato y carbonato hace que, como "promedio", la única diferencia entre ambos grupos estructurales consista en la nube trirradiada de oxígenos apicales O1, presente en los grupos sulfato y ausente en los grupos carbonato. La presencia de esta nube, "encima" y "debajo" del átomo de azufre, supone un alargamiento efectivo del "territorio" ocupado por el grupo sulfato según la dirección del eje c. Ello explica la acusada disminución del parámetro c_0 a medida que desciende el contenido en sulfato.

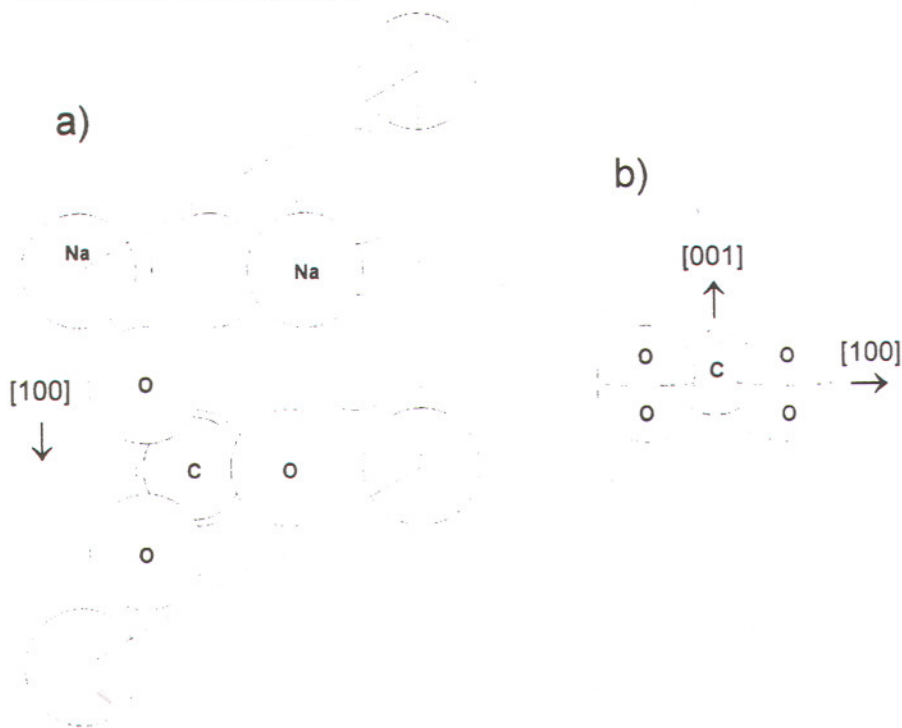


Fig. 5. Estructura del $\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3$. a) Proyección sobre (0001). b) Perspectiva del grupo CO_3^- con desdoblamiento de las posiciones de los oxígenos.

Contrastación entre diagramas de difracción calculados y experimentales

Los modelos estructurales planteados previamente explican satisfactoriamente la evolución de los diagramas de difracción experimentales a medida que cambia la composición. Con el objeto de realizar esta contrastación se han calculado diagramas teóricos mediante el programa CERIU², utilizándose para ello los parámetros de celda obtenidos experimentalmente y las posiciones atómicas y modelos de desorden

descritos. Lógicamente, la simulación de diagramas de difracción para composiciones intermedias $\text{Na}_2(\text{SO}_4, \text{CO}_3)$ se ha realizado mediante la combinación de los modelos supuestos para los extremos puros.

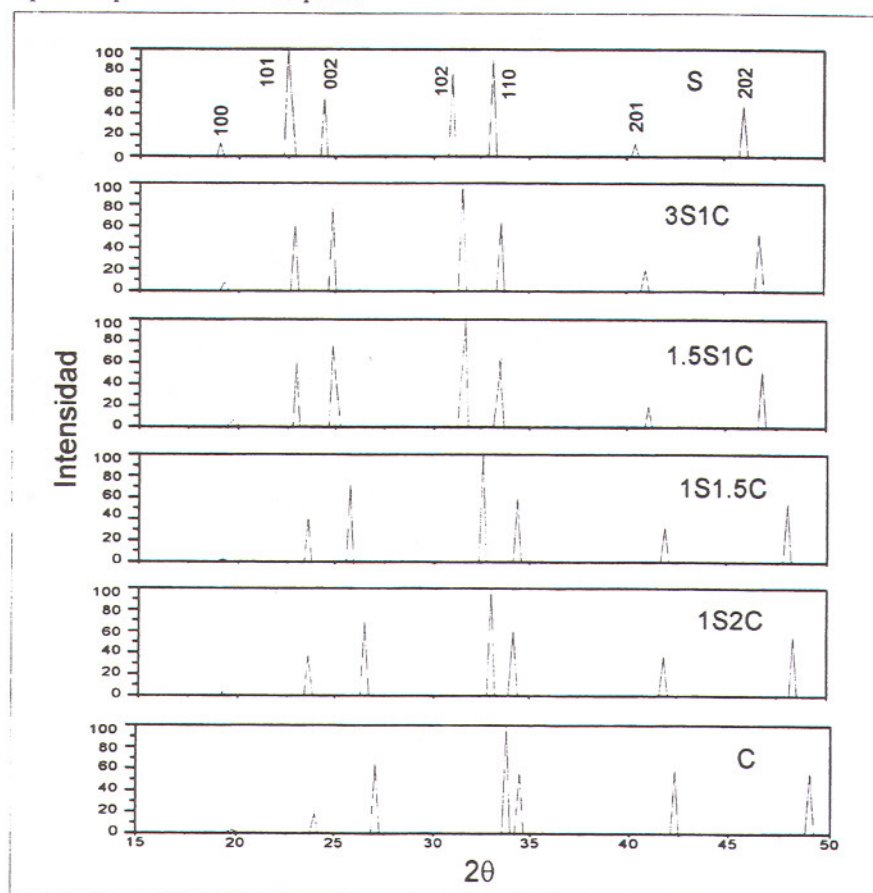


Fig. 6. Secuencia de diagramas de difracción calculados mediante CERIUSt.

La figura 6 muestra la secuencia de diagramas de difracción calculados para diferentes valores de la composición. Los diagramas calculados ajustan razonablemente con los experimentales, observándose valores relativos de las intensidades integradas muy similares en ambos casos. La evolución de estas intensidades con la composición es asimismo análoga en los diagramas experimentales y calculados. Es de notar que los valores de las intensidades calculadas son muy sensibles a las distribuciones atómicas, y en concreto al desorden de posición de los oxígenos. Por ello, la similitud diagramas experimentales y calculados constituye un apoyo indiscutible para el modelo de desorden de orientación y sustitución propuesto.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la DGICYT (Proyecto PB92-0998). Agradecemos al Dr. Andrew Putnis (Dpt. Earth Sciences, University of Cambridge) las facilidades dadas para el uso del programa CERIUS².

REFERENCIAS

- [1] Schubert, H., and Eysel, W. In: Proceedings of the Sixth Conference on Thermal Analysis (1980), 93-98.
- [2] Eysel, W., Höfer, H.H., Keester, K.L., and Hahn, J., *Acta Cryst.*, B.41 (1985) 5-11.
- [3] Brouns, E., and Wisser, J.W., *Acta Cryst.*, 17 (1964), 614.
- [4] Pater, C.J., *Physica*, 96 B (1979) 89-95.
- [5] Ramsdell, L.S., *Neues Jarhb. Min.*, 5 (1988) 213-221.
- [6] Naruse, H., Tanaka, K., Morikawa, H. Maramo, F., and Mehrota, B.N., *Acta Cryst.*, B 43 (1987), 143-146.